

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-313112

(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 83/07  
C08K 5/18  
C08L 83/05  
H01L 23/29  
H01L 23/31

(21)Application number : 05-128393

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1993

(72)Inventor : FUJIKI HIRONAO  
IKENO MASAYUKI  
HARA HIROYASU  
SATO KAZUYASU

## (54) FLAME-RETARDANT SILICONE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silicone composition which can give a transparent cured composition having excellent flame retardancy and is suited, e.g. for protecting an IC or hybrid IC.

CONSTITUTION: This silicone composition, which gives a transparent cured composition, comprises (A) an organopolysiloxane having at least two alkenyl groups per molecule, (B) a hydrogenorganopolysiloxane having at least two directly Si-bonded hydrogen atoms per molecule, (C) platinum or a platinum compound, and (D) a compound having a directly phenyl-bonded secondary or tertiary amino group. The amount of the ingredient (B) is 0.1-30 pts.wt. per 100 pts.wt. the ingredient (A), that of the ingredient (C) in terms of platinum is 0.1-1,000 ppm of the sum of (A), (B), and (C), and that of the ingredient (D) is 0.01-1 pt.wt. per 100 pts.wt. the sum of (A), (B), and (C).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2864944

[Date of registration] 18.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2864944号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月 8日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/07

C 0 8 K 5/18

C 0 8 K 5/18

C 0 8 L 83/05

C 0 8 L 83/05

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-128393

(22) 出願日 平成 5 年(1993) 4 月30日

(65) 公開番号 特開平6-313112

(43) 公開日 平成 6 年(1994)11月 8 日

審査請求日 平成 8 年(1996) 7 月29日

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 藤木 弘直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電

子材料技術研究所内

(72) 発明者 池野 正行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電

子材料技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

審査官 宮坂 初男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性シリコン組成物

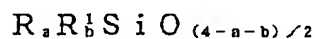
1

2

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記式



(但し、Rは低級アルケニル基、R<sup>1</sup>はメチル基又はフェニル基であり、a、bは正数で、a+bは1.9～2.4である。)

で示され、一分子中に低級アルケニル基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 一分子中にけい素原子に直結した水素原子を少なくとも2個含有するハイドロジェンオルガノポリシロキサン 0.1～30重量部、

(C) 白金又は白金化合物

組成物全体に対して白金元素として0.1～1000ppmを含有し、補強性無機充填剤を含有しない透明性の硬化物を与えるシリコン組成物に、

(D) ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、フェノキサジン、N-アリル

は正数で、 $a + b$ は1.9～2.4である。)

で示され、一分子中に低級アルケニル基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 一分子中にけい素原子に直結した水素原子を少なくとも2個含有するハイドロジェンオルガノポリシロキサン 0.1～30重量部、

(C) 白金又は白金化合物

組成物全体に対して白金元素として0.1～1000ppm

を含有し、補強性無機充填剤を含有しない透明性の硬化物を与えるシリコン組成物に、

(D) ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、フェノキサジン、N-アリルアニリン、p-アニリノフェノール、m-アニリノフェノール、2-フェニルインドール、2-アニリノエタノール及びこれらのシロキサン変性体から選ばれるフェニル基に直結した2級又は3級アミノ基を含有する化合物を0.01～1重量部配合したことを特徴とする難燃性シリコン組成物を提供する。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の(A)成分は、一分子中にアルケニル基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサンである。

【0009】この(A)成分としては、



で示されるものが使用される。

【0010】ここで、Rはビニル基、アリル基、ブテニル基等の低級アルケニル基であり、特にビニル基であることが好ましい。また、R<sup>1</sup>はメチル基又はフェニル基であり、これ以外の基、例えばトリフルオロプロピル基を置換基として有する場合、難燃性は達成されない。

a、bは正数で、上記(A)成分が少なくとも2個のR(アルケニル基)を有するように選定されるが、 $a + b$ は1.9～2.4の範囲であり、この(A)成分のオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、RSiO<sub>3/2</sub>単位やSiO<sub>4/2</sub>単位を含んだ分岐状であってもよい。

【0011】また、(A)成分のオルガノポリシロキサンの粘度は、25℃において100～100,000センチストークス、特に100～10,000センチストークスであることが好ましい。100センチストークスより小さいと硬化物が脆くなりすぎる場合が生じ、100,000センチストークスより大きいと流動性が低下して注型が困難になると共に、難燃性が低下する場合が生じる。

【0012】なお、本発明においては、上記(A)成分に加え、一分子中にアルケニル基を1個しか含まないオルガノポリシロキサンやアルケニル基を含まないオルガノポリシロキサンを加え、硬さを調整することは差し支えない。

【0013】一方、本発明の(B)成分は、一分子中にけい素原子に直結した水素原子を少なくとも2個含有するハイドロジェンオルガノポリシロキサンで、これは上記(A)成分と反応し、架橋剤として作用するものであ

る。その分子構造に特に制限はなく、従来知られている例えば線状、環状、分岐状構造等の各種のものが使用可能であるが、このハイドロジェンオルガノポリシロキサンの水素以外のけい素原子に結合する置換基はメチル基及び/又はフェニル基であることが好ましい。

【0014】この(B)成分の添加量は、組成物に含まれるアルケニル基1個に対して0.5～5.0当量となる量であることが好ましく、特に0.8～2.0当量の範囲とされる。0.5当量より少ない場合は、架橋密度が低くなりすぎ、硬化物の耐熱性に悪影響を与える場合があり、5.0当量より多い場合には脱水素反応による発泡の問題が生じたり、やはり耐熱性に悪影響を与えるおそれが生じる。また、数量的には(A)成分100重量部に対して0.1～30重量部とするのがよい。

なお、この(B)成分のけい素原子に直結した水素原子と(A)成分のアルケニル基との合計は少なくとも5以上であることが好ましく、5より小さいと架橋して三次元構造をとり得ず、良好な硬化物となり得ない場合が生じる。

【0015】ここで、本発明者らは難燃性に関する要因として、この(A)及び(B)成分中の無官能の低分子シロキサン含有量が大きい影響を与えていることを見出した。この(A)成分は、通常シクロポリシロキサンを水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド、テトラアルキルフォスフォニウムハイドロオキシド等の強塩基性触媒もしくはこれらのシリコネート化合物を用いた平衡化、次いでこれら触媒の中和、失活によって重合体を得ており、この際生じる低分子シロキサン副成物は、通常減圧下加熱ストリップによって除去されている。これらの除去レベルは経済性によって左右されるが、現在一般市販レベルの材料は分子中のけい素原子の合計が3～10である低分子化合物の合計量が数千から数万ppmの範囲にある。本発明者らは、この低分子含有量レベルを1000ppm以下、好ましくは500ppm以下に低減することによって大幅

20

30

40

50

【A-6】末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された常温での粘度が10000センチストークスでありD<sub>3</sub>～D<sub>10</sub>の低分子シロキサン含有量が790ppmであるジメチルポリシロキサン

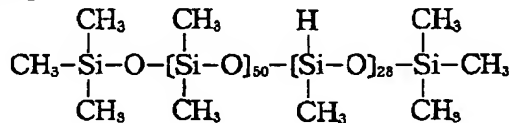
【A-7】末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された常温での粘度が3000センチストークスでありD<sub>3</sub>～D<sub>10</sub>の低分子シロキサン含有量が830ppmであるジフェニルシロキシ基を5モル%含み残余の基がジメチルシロキシ基であるオルガノポリシロキサン

【A-8】平均的に片末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された常温での粘度が800センチストークスでありD<sub>3</sub>～D<sub>10</sub>の低分子シロキサン含有量が620ppmであるジメチルポリシロキサン

【B】下記平均構造式で示され、常温での粘度が120センチストークスでありD<sub>3</sub>～D<sub>10</sub>の低分子シロキサン含有量が2560ppmであるハイドロジェンメチルポリシロキサン

【0028】

【化1】



【0029】【C】白金原子として1%含有する塩化白金酸ビニルシロキサン錯体のジメチルポリシロキサン溶液

【D-1】ベンゾトリアゾール

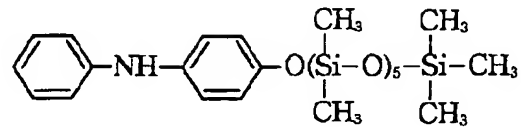
【D-2】ベンズイミダゾール

【0030】

【化2】

【D-3】

p-アニリノフェノールシロキサン変性体



10 【0031】【D-4】アニリン

【R-812】デグッサ社（独）製トリメチルシリル化疎水性煙霧質シリカ

【C・B】電気化学社製アセチレンブラックHS-100

硬 度

JIS A硬度

針入度

JIS K-2220による1/4コーン針入度

難燃性

20 難燃性の試験は、上記硬化によって得た3mm厚みのシートを125mm×13mmの短冊状に切断し、アンダーライターズ・ラボラトリーズ社（UNDERWRITERS LABORATORIES INC.）によって定められたUL94V-0、V-1、V-2垂直燃焼試験に準じて燃焼試験を行った。この結果は表1に示した通りであるが、数値は5組の試験の平均を示した。

【0032】

【表1】

| 成分<br>(重量部)    | 実施例  | 比較例  | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      | 実施例  |
|----------------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
|                | 9    | 1    | 10    | 11   | 12   | 2     | 3    | 13   |
| A-3            | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
| B              | 2.0  | 2.0  | 2.0   | 2.0  | 2.0  | 2.0   | 2.0  | 2.0  |
| C              | 0.05 | 0.25 | 0.50  | 0.25 | 0.25 | 0.25  | 0.25 | 0.25 |
| D-1            | 0.01 | —    | 0.01  | 0.01 | 0.1  | 0.01  | 0.01 | 0.01 |
| D-2            |      |      |       |      |      |       |      |      |
| D-3            |      |      |       |      |      |       |      |      |
| D-4            |      |      |       |      |      |       |      |      |
| R-812          |      |      |       |      |      |       | 1    |      |
| C・B            |      |      |       |      |      |       |      | 1    |
| 硬 さ            | 3    | 7    | 9     | 5    | 0    | 0     | 11   | 7    |
| 難 燃 性<br>(秒 数) |      |      |       |      |      |       |      |      |
| 1回目            | 12   | 28   | 4     | 6    | 16   | 180   | 128  | 2    |
| 2回目            | 53   | 93   | 9     | 15   | 12   | 54    | 75   | 6    |

【0034】

【表3】